

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **11181394 A**(43) Date of publication of application: **06.07.99**

(51) Int. Cl.

C09J175/04(21) Application number: **09350361**(22) Date of filing: **19.12.97**(71) Applicant: **NIPPON NSC LTD**(72) Inventor: **ASAOKA SEIJI
SAKURAI TAKAHIRO**(54) **ADHESIVE FOR FILM AND LAMINATED FILM**

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an adhesive for films which comprises an aq. dispersion or soln. of an ampholytic polyurethane resin having anionic and cationic groups and is excellent in high-temp. resistances to water and steam and in adhesive strength.

SOLUTION: This adhesive, comprising an aq. dispersion or soln. of an ampholytic polyurethane having anionic and cationic groups, is prepd. by reacting a polyol compd., a polyisocyanate compd., and a compd. which has at least one active hydrogen atom and generates at

least one anionic group when dispersed in water, the reaction being conducted in the presence of excess isocyanate groups, reacting the resultant isocyanate-group-contg. prepolymer with a compd. which has at least one active hydrogen atom and generates at least one cationic group when dispersed in water, and dispersing or dissolving the resultant product in water. An example of the former compd. which has at least one active hydrogen atom and generates at least one anionic group when dispersed in water is dimethylolpropionic acid; and that of the latter compd. generating at least one cationic group is N-methyldiethanolamine.

COPYRIGHT: (C)1999,JPO

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平 1 1 - 1 8 1 3 9 4

(43) 公開日 平成 11 年 (1999) 7 月 6 日

(51) Int. Cl. ⁶

識別記号

F I

C 0 9 J 175/04

C 0 9 J 175/04

審査請求 未請求 請求項の数 1 0

O L

(全 7 頁)

(21) 出願番号 特願平 9-350361

(22) 出願日 平成 9 年 (1997) 12 月 19 日

(71) 出願人 397020537

日本エヌエスシー株式会社

東京都中央区銀座 6 丁目 13 番 16 号

(72) 発明者 浅岡 聖二

大阪府箕面市船場西 1 丁目 6 番 5 号 日本エ

ヌエスシー株式会社技術研究所内

(72) 発明者 櫻井 敬博

大阪府箕面市船場西 1 丁目 6 番 5 号 日本エ

ヌエスシー株式会社技術研究所内

(74) 代理人 弁理士 青山 葆 (外 1 名)

(54) 【発明の名称】 フィルム用接着剤及びラミネートフィルム

(57) 【要約】

【課題】 高温で、水あるいは水蒸気に晒される環境下でも金属箔に対して十分な接着性を維持することの出来るフィルム用接着剤を提供すること。

【解決手段】 アニオン基及びカチオン基を有する両性ポリウレタン樹脂水分散体又は水溶液からフィルム用接着剤を製造する。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 アニオン基及びカチオン基を有する両性ポリウレタン樹脂水分散体又は水溶液からなるフィルム用接着剤。

【請求項 2】 前記両性ポリウレタン樹脂水分散体又は水溶液が、ポリオール化合物、ポリイソシアネート化合物、及び、少なくとも 1 個の活性水素を有し、水に分散させたときにアニオン基を少なくとも 1 個生じる化合物を、イソシアネート基過剰にて反応させてイソシアネート基含有プレポリマーとし、次いで少なくとも 1 個の活性水素を有し、水に分散させたときにカチオン基を少なくとも 1 個生じる化合物を反応させた後、水系分散媒に分散又は可溶化させたものである請求項 1 に記載のフィルム用接着剤。

【請求項 3】 前記両性ポリウレタン樹脂水分散体又は水溶液が、前記プレポリマーを第三級アミンにより中和した後、少なくとも 1 個の活性水素を有し、水に分散又は可溶化させたときにカチオン基を少なくとも 1 個生じる化合物を反応させた後、水系分散媒に分散又は可溶化させたものである請求項 1 又は 2 に記載のフィルム用接着剤。

【請求項 4】 前記両性ポリウレタン樹脂水分散体又は水溶液が、ポリオール化合物、ポリイソシアネート化合物、及び少なくとも 1 個の活性水素を有し、水に分散又は可溶化させたときにカチオン基を少なくとも 1 個生じる化合物を、イソシアネート基過剰にて反応させてイソシアネート基含有プレポリマーとし、次いで、少なくとも 1 個の活性水素を有し、水に分散又は可溶化させたときにアニオン基を少なくとも 1 個生じる化合物を反応させた後、水系分散媒に分散又は可溶化させたものである請求項 1 ～ 3 のいずれかに記載のフィルム用接着剤。

【請求項 5】 前記両性ポリウレタン樹脂水分散体又は水溶液が、前記プレポリマーに、少なくとも 1 個の活性水素を有し、水に分散又は可溶化させたときにカチオン基を少なくとも 1 個生じる化合物又は少なくとも 1 個の活性水素を有し、水に分散又は可溶化させたときにアニオン基を少なくとも 1 個生じる化合物をイソシアネート基過剰にて反応させ、得られたイソシアネート基含有重合体を水系分散媒に分散又は可溶化させたものである請求項 2 ～ 4 のいずれかに記載のフィルム用接着剤。

【請求項 6】 前記両性ポリウレタン樹脂水分散体又は水溶液が、前記プレポリマーに、少なくとも 1 個の活性水素を有し、水に分散又は可溶化させたときにカチオン基を少なくとも 1 個生じる化合物又は少なくとも 1 個の活性水素を有し、水に分散又は可溶化させたときにアニオン基を少なくとも 1 個生じる化合物及び鎖延長剤をイソシアネート基過剰にて反応させ、得られたイソシアネート基含有重合体を水系分散媒に分散又は可溶化させたものである請求項 2 ～ 5 のいずれかに記載のフィルム用接着剤。

【請求項 7】 前記水系分散媒が、脂肪族ポリアミンを含有する水である請求項 2 ～ 6 のいずれかに記載のフィルム用接着剤。

【請求項 8】 前記アニオン基がカルボン酸イオン基、スルホン酸イオン基、リン酸イオン基から選ばれる少なくとも 1 種以上を含むものである請求項 1 ～ 7 のいずれかに記載のフィルム用接着剤。

【請求項 9】 前記カチオン基がアンモニウムイオン基である請求項 1 ～ 8 のいずれかに記載のフィルム用接着剤。

【請求項 10】 請求項 1 ～ 9 のいずれかに記載のフィルム用接着剤により、フィルム同士の間を接着してあるラミネートフィルム。

【発明の詳細な説明】**【0001】**

【発明の属する技術分野】 本発明は、ポリウレタン樹脂水分散体又は水溶液を主剤とする接着剤及びその接着剤を利用する技術に関し、特に金属箔を接着するためのフィルム用接着剤に関する。このようなフィルム用接着剤は、レトルト食品の包装用等に用いられ、通常、高温で、水あるいは水蒸気に晒される環境下でも十分な接着性を維持することが要求される場合が多い。

【0002】

【従来の技術】 従来、金属箔等の接着には、溶剤系の接着剤が用いられている。しかしながら、環境問題が大きくなりざたされている昨今、このような溶剤系の接着剤は、周辺環境にとって好ましくなく、規制を受ける立場になりつつあるため、溶剤系の接着剤の使用を減少させ、水系のものに切り替える必要性が生じている。そこで、水系の接着剤として考えられているものとして、ポリウレタン樹脂を主剤とするもの、具体的には、アニオン性ポリウレタン、カチオン性ポリウレタン、ノニオン性ポリウレタンを主剤とするポリウレタン樹脂水分散体が挙げられる。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】 ところが、上述のポリウレタン樹脂水分散体は、いずれも熱水に晒される環境下での接着力耐久性が十分でなく、実用に至っていないという現状があり、ポリウレタン樹脂水分散体を主剤とする接着剤の接着力の向上が望まれている。

【0004】 従って、本発明の目的は、上記実情に鑑み、高温で、水あるいは水蒸気に晒される環境下でも金属箔等に対して十分な接着性を維持することの出来るフィルム用接着剤を提供することにある。

【0005】

【課題を解決するための手段】 本発明者らは、種々のポリウレタン樹脂水分散体について鋭意検討したところ、両性ポリウレタン樹脂水分散体又は可溶化を用いてフィルム同士を接着すると、先述のものに比べ、極めて高い接着強度が得られることを見出した。さらに、従来、高

い接着性の達成が困難であった金属箔と樹脂フィルムとの接着等にも高い接着性を示すことが分かった。また、このように適用される両性ポリウレタン樹脂水分散体又は水溶液として、製造も容易であり、好適に利用できるとの知見を得た。前記目的を達成するための本発明のフィルム用接着剤の特徴は、アニオン基及びカチオン基を有する両性ポリウレタン樹脂水分散体又は水溶液からなる点にある。両性ポリウレタン樹脂水分散体又は水溶液の製造に際しては、ポリオール化合物、ポリイソシアネート化合物、及び、少なくとも 1 個の活性水素を有し、水に分散させたときにアニオン基を少なくとも 1 個生じる化合物を、イソシアネート基過剰にて反応させてイソシアネート基含有プレポリマーとし、次いで少なくとも 1 個の活性水素を有し、水に分散させたときにカチオン基を少なくとも 1 個生じる化合物を反応させた後、水系分散媒に分散又は可溶化させることが望ましい。ただし、前記ポリオール化合物、ポリイソシアネート化合物等の化合物群には、少なくとも 1 個の活性水素を有する化合物等の他の化合物を加えて用いても良く、これら化合物等の使用を妨げるものではない。また、前記両性ポリウレタン樹脂水分散体又は水溶液の製造には、前記プレポリマーを第三級アミンにより中和した後、次いで少なくとも 1 個の活性水素を有し、水に分散させたときにカチオン基を少なくとも 1 個生じる化合物を反応させた後、水系分散媒に分散又は可溶化させることが好ましく、前記両性ポリウレタン樹脂水分散体又は水溶液の製造に際し、ポリオール化合物、ポリイソシアネート化合物、及び少なくとも 1 個の活性水素を有し、水に分散させたときにカチオン基を少なくとも 1 個生じる化合物を、イソシアネート基過剰にて反応させてイソシアネート基含有プレポリマーとし、次いで、少なくとも 1 個の活性水素を有し、水に分散させたときにアニオン基を少なくとも 1 個生じる化合物を反応させた後、水系分散媒に分散又は可溶化させてもよく、前記両性ポリウレタン樹脂水分散体又は水溶液の製造には、前記プレポリマーに、少なくとも 1 個の活性水素を有し、水に分散させたときにカチオン基を少なくとも 1 個生じる化合物又は少なくとも 1 個の活性水素を有し、水に分散させたときにアニオン基を少なくとも 1 個生じる化合物をイソシアネート基過剰にて反応させ、得られたイソシアネート基含有重合体を水系分散媒に分散又は可溶化させることが好ましく、前記両性ポリウレタン樹脂水分散体又は水溶液の製造に際し、前記プレポリマーに、少なくとも 1 個の活性水素を有し、水に分散させたときにカチオン基を少なくとも 1 個生じる化合物又は少なくとも 1 個の活性水素を有し、水に分散させたときにアニオン基を少なくとも 1 個生じる化合物及び鎖延長剤をイソシアネート基過剰にて反応させ、得られたイソシアネート基含有重合体を水系分散媒に分散又は可溶化させたものであることが好ましい。また、前記水系分散媒又は水溶液の製造に

は、脂肪族ポリアミンを含有する水であればよい。尚、前記アニオン基はカルボン酸イオン基、スルホン酸イオン基、リン酸イオン基から選ばれる少なくとも 1 種以上のものであればよく、前記カチオン基としては、第四級アンモニウムイオン基等が例示される。また、本発明のラミネートフィルムの特徴は、上述のフィルム用接着剤により、フィルム同士の間を接着してなる点にある。

【0006】〔作用効果〕つまり、前記知見に基づけば、両性ポリウレタン樹脂水分散体を用いると、一つの分子内にアニオン基（カルボン酸イオン基、スルホン酸イオン基、リン酸イオン基等）及びカチオン基（第四級アンモニウムイオン基等）を導入してあるから、金属箔の接着の際にも、カチオン基が、金属表面の酸性、アルカリ性両サイトへの酸塩基相互作用を増加させることが出来て、高い接着強度が得られ、かつ、水が蒸発すると、分子内、あるいは分子間でアニオン基及びカチオン基がイオン結合し、架橋点として働くために、さらに強固な接着性、耐熱性を発現するのに寄与すると考えられるのである。これに基づき、耐ボイル性、耐レトルト性に優れたラミネートを得るのに役立つのである。

【0007】この両性ポリウレタン樹脂水分散体の製造方法としては、特公昭 52-40356 号公報、特公昭 53-7480 号公報、特公昭 53-29358 号公報に記載の技術がある。これらは、いずれもポリオール化合物、ポリイソシアネート化合物、及び必要な場合には鎖延長剤をイソシアネート過剰で反応させてイソシアネート基を有するプレポリマーとし、これをポリアルキレンポリアミンをアミノ基過剰の当量比にて反応させ、NH 基を残存させたポリウレタン-ウレアをベースとし、それぞれ、以下の処理を行うことを特徴としている。・特公昭 52-40356 号公報記載の発明では、合成時に鎖延長剤としてハロヒドリン基を有する化合物を使用したベースとなるポリウレタン-ウレアにサルトン、ラクトン、モノハロゲン化カルボン酸ソーダを反応させて両性化するか、又はアクリル系単量体を反応させた後、加水分解して両性化する。・特公昭 53-7480 号公報記載の発明では、モノハロゲン化カルボン酸ソーダを反応させて両性化するか、又はアクリル系単量体を反応させたのち加水分解して両性化した後、水と混合する。・特公昭 53-29358 号公報記載の発明では、過剰のアミノ基の一部に 1 個のイソシアネート基とブロックイソシアネート基を有する化合物を反応させ、さらにサルトン、ラクトン、モノハロゲン化カルボン酸ソーダを反応させて両性化するか、又はアクリル系単量体を反応させた後、加水分解して両性化し、水に分散する。

【0008】しかしながら、これらの公知方法は、工程が複雑であるために、容易に得ることが出来ない等の問題がある。一方、本発明にいう好ましい形態の両性ポリウレタン樹脂水分散体又は水溶液の製造方法は、上述の公知の方法に比べ、簡単な工程ながら、目的とする高い

接着性を得られる点で優れる。尚、本発明は、この製造方法によって得られる両性ポリウレタン樹脂水分散体又は水溶液を用いたフィルム用接着剤に限られるものではなく、上述の公知の方法により製造された両性ポリウレタン樹脂水分散体又は水溶液によって製造されるフィルム用接着剤も使用することは出来る。さらに、アニオン基（カルボン酸イオン基等）及びカチオン基（第四級アンモニウムイオン基等）は、ともに、樹脂中に0.1～1.1 meq/g 程度導入することが出来るが、本発明にいう好ましい形態の製造方法によって得られた両性ポリウレタン樹脂水分散体は、カチオン基（第四級アンモニウムイオン基等）の導入量を増やしても得られるポリウレタンは分子量からみて十分高分子化し、凝集力も優れたものになり、耐熱性を向上させることができ、上述の公知の製造方法により得られたものよりも接着性が優れたものとなる。

【0009】ポリオール化合物、ポリイソシアネート化合物、及び少なくとも1個の活性水素を有し、水に分散させたときにアニオン基を少なくとも1個生じる化合物を、イソシアネート基（NCO）過剰にて反応させてイソシアネート基含有プレポリマーとし、次いで少なくとも1個の活性水素を有し、水に分散させたときにカチオン基を少なくとも1個生じる化合物を反応させた後、水に分散又は可溶化する。あるいは、ポリオール化合物、ポリイソシアネート化合物、及び少なくとも1個の活性水素と第三級アミノ基を有するを、イソシアネート過剰にて反応させてイソシアネート含有プレポリマーとし、次いで少なくとも1個の活性水素とカルボキシル基を有する化合物を反応させた後、水に分散又は可溶化する。すなわち、先の記載の方法のカルボキシル基含有化合物と第三級アミノ基含有化合物の反応順序を入れ換えたものである。

【0010】少なくとも1個の活性水素を有し、水に分散させたときにアニオン基を少なくとも1個生じる化合物と少なくとも1個の活性水素を有し、水に分散させたときにカチオン基を少なくとも1個生じる化合物を同時にポリオール化合物、ポリイソシアネート化合物と共に反応させようとする、少なくとも1個の活性水素を有し、水に分散させたときにアニオン基を少なくとも1個生じる化合物と少なくとも1個の活性水素を有し、水に分散させたときにカチオン基を少なくとも1個生じる化合物が先に塩を形成して反応系に不溶となり、OH基があってもイソシアネート化合物との反応が起こらない。少なくとも1個の活性水素を有し、水に分散させたときにアニオン基を少なくとも1個生じる化合物との反応と、少なくとも1個の活性水素を有し、水に分散させたときにカチオン基を少なくとも1個生じる化合物との反応は、いずれか一方を行った後、他方を行えば、本発明に好適な両性ポリウレタンを得ることが出来る。

【0011】また、前記イソシアネート基含有プレポリ

マーと少なくとも1個の活性水素を有し、水に分散させたときにカチオン基を少なくとも1個生じる化合物又は少なくとも1個の活性水素を有し、水に分散させたときにアニオン基を少なくとも1個生じる化合物を、なおイソシアネート基過剰にて反応させ、得られたイソシアネート基含有重合体を脂肪族ポリアミンを含む水に分散させることが好ましい。イソシアネートと活性水素の比を実質的に1として反応させると、水分散前のポリウレタンの重合度が高くなる結果、粘度が高くなって攪拌に大きな力が必要となり、溶剤を使用する場合には、必要使用する溶剤量が多くなる。そこで、当量比をイソシアネート過剰にして重合度を抑制し、水中で重合体を分散しつつポリアミンと反応させることが好ましい。水もイソシアネートと反応するが、脂肪族のNH基、NH₂基は水よりも遙にイソシアネートとの反応速度が速く、水中にてウレア結合を生成して重合が進行する。

【0012】また、イソシアネート基含有プレポリマーを合成する場合に、鎖延長剤を使用することが好ましく、最終的な製品として得られるポリウレタン-ウレア樹脂の諸特性を調整することが可能である。

【0013】また、このようにして得られた接着剤を用いて接着したラミネートフィルムは、耐水、耐水蒸気性に優れ、高い接着強度を有するために、例えば、食品包装用等に用いても十分使用に耐えることが分かった。

【0014】

【発明の実施の形態】以下に本発明の実施の形態について説明する。本発明で用いるフィルム用接着剤は、両性ポリウレタン樹脂水分散液又は水溶液を主剤とするものであり、特に、ポリオール化合物、ポリイソシアネート化合物、及び少なくとも1個の活性水素を有し、水に分散させたときにアニオン基を少なくとも1個生じる化合物を、イソシアネート基（NCO）過剰にて反応させてイソシアネート基含有プレポリマーとし、次いで少なくとも1個の活性水素を有し、水に分散させたときにカチオン基を少なくとも1個生じる化合物を反応させた後、水に分散又は水溶液とするポリウレタン水分散液とするか、又は、ポリオール化合物、ポリイソシアネート化合物、及び少なくとも1個の活性水素を有し、水に分散させたときにカチオン基を少なくとも1個生じる化合物を、イソシアネート基（NCO）過剰にて反応させてイソシアネート基含有プレポリマーとし、次いで少なくとも1個の活性水素を有し、水に分散させたときにアニオン基を少なくとも1個生じる化合物を反応させた後、水に分散又は水溶液させて製造される両性ポリウレタン樹脂水分散液又は水溶液が製造容易かつ好適に用いられる。このようにして得られたフィルム用接着剤は、例えば、食品包装用のラミネートフィルムの接着に用いられ、樹脂フィルムと金属箔との接着等により、前記ラミネートフィルムを得ることが出来る。

【0015】〔ポリオール化合物〕本発明に使用するポ

リオール化合物は、ポリウレタン工業において一般的に知られているものはすべて使用可能であり、本発明に使用するポリオール成分は、一般にポリウレタンの製造に使用されるものは使用することが出来る。このようなポリオール類としては、ポリエステルポリオール、ポリエーテルポリオール、ポリカーボネートポリオール等があり、ポリエステルポリオールとしては、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、セバシン酸、アゼライン酸、マレイン酸、フマル酸、フタル酸、テレフタル酸等のジカルボン酸の 1 種以上と、エチレングリコール、プロピレングリコール、1, 4-ブタンジオール、1, 3-ブタンジオール、1, 6-ヘキサンジオール、ネオペンチルグリコール、1, 8-オクタンジオール、1, 10-デカンジオール、ジエチレングリコール、スピログリコール、トリメチロールプロパン等の多価アルコールの 1 種以上を縮重合させて得られるものや、ラクトン類の開環重合により得られるものが例示でき、ポリエーテルポリオールとしては、水や上記のポリエステルポリオールの合成に使用する多価アルコールの他、ビスフェノール A 等のフェノール類、又は第一級アミン類、第二級アミン類にエチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、オキセタン、テトラヒドロフラン等の環状エーテルを開環付加重合させて得られるものが使用でき、ポリオキシエチレンポリオール、ポリオキシプロピレンポリオール、ポリオキシテトラメチレンポリオール、ビスフェノール A にプロピレンオキサイド又はエチレンオキサイドの少なくとも一方を開環付加重合させたもの（共重合体の場合は、ブロック共重合体、ランダム共重合体のいずれでもよい。）等が例示できる。ポリオールとしては、これ以外にも、ポリブタジエンポリオール、ポリイソブレンポリオール、ポリオレフィンポリオール、ポリアクリル酸エステル系ポリオールを単独で、又は混合して使用することができる。

【0016】〔ポリイソシアネート化合物〕本発明において使用する有機ポリイソシアネート化合物としてはジイソシアネート化合物の使用が好ましく、その具体例としては、エチレンジイソシアネート、2, 2, 4-トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、1, 6-ヘキサメチレンジイソシアネート等の脂肪族ジイソシアネート類、水素添加 4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、1, 4-シクロヘキサンジイソシアネート、メチルシクロヘキシレンジイソシアネート、イソフロレンジイソシアネート等の脂環式ジイソシアネート、4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、トルレンジイソシアネート、ナフタレンジイソシアネート等の芳香族ジイソシアネートが挙げられる。これらのうち、経時的変色性を考慮すべき用途に使用するものについては脂肪族、または脂環式ジイソシアネートを単独或いは混合して使用することが好ましく、さらに価格を考慮すると、1, 6-ヘキサメチレ

ンジイソシアネート、イソフロレンジイソシアネートの使用が特に好ましい。

【0017】〔鎖延長剤〕本発明において、上記の分子内に少なくとも 2 つの活性水素を有する低分子化合物よりなる鎖延長剤としては、エチレングリコール、プロピレングリコール、1, 4-ブタンジオール、ジエチレングリコール、1, 6-ヘキサンジオール、スピログリコール、ビス（ β -ヒドロキシエトキシ）ベンゼン、キシリレングリコール等のグリコール類、トリメチロールプロパン、グリセリン等のトリオール等に代表される低分子ポリオールや、メチレン（ビス- α -クロロアニリン）等のアミン類が例示できる。

【0018】〔少なくとも 1 個の活性水素を有し、水に分散させたときにアニオン基を少なくとも 1 個生じる化合物〕本発明において使用する分子内に少なくとも 1 個の活性水素を有し、水に分散させたときにアニオン基を少なくとも 1 個生じる化合物としては、ジメチロールプロピオン酸、ジメチロールブタン酸、カルボキシル基含有ポリカプロラクトンジオール等が例示できる。またこれらの化合物はあらかじめ第 3 級アミンの塩として反応させてもかまわない。

【0019】〔少なくとも 1 個の活性水素を有し、水に分散させたときにカチオン基を少なくとも 1 個生じる化合物〕本発明において使用する分子内に少なくとも 1 個の活性水素を有し、水に分散させたときにカチオン基を少なくとも 1 個生じる化合物としては、 n -メチルジエタノールアミン、 n -ブチルジエタノールアミン等の n -アルキルジアルカノールアミン類が代表例である。

【0020】ポリオール化合物、ポリイソシアネート化合物、鎖延長剤、少なくとも 1 個の活性水素とカルボキシル基を有する化合物、少なくとも 1 個の活性水素と第三級アミノ基を有する化合物のいずれの成分としても、3 以上の多官能性の化合物を使用してもよく、かかる多官能性の化合物の使用によりポリウレタン-ウレア重合体に架橋が生じて耐熱性等の特性が改良される。

【0021】本発明において、ポリウレタンを合成する際に必要に応じて溶剤を使用することは自由であり、原料と生成するポリウレタンの双方を溶解する有機溶剤の使用が特に好ましい。好適な有機溶剤としては、 N -メチルピロリドン、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド等のアミド類、アセトン、メチルエチルケトン等のケトン類、酢酸エチル等のエステル類、その他セロソルブアセテートやセロソルブエーテル等が例示できる。

【0022】〔触媒〕本発明の重合工程においては、ポリウレタンの分野で周知の重合触媒を使用することが出来、第三級アミン触媒、有機金属触媒が知られており、第三級アミン触媒としては、〔2, 2, 2〕ジアザビシクロオクタン（DABCO）、テトラメチレンジアミン、 N -メチルモルフォリン、ジアザビシクロウンデセ

ン (DBU) 等が例示でき、また、有機金属触媒としてはジブチルチン (錫) ジラウレート等が例示できる。

【0023】本発明において、請求項5に記載の脂肪族ポリアミンとしては、エチレンジアミン、プロピレンジアミン、ピペラジン、ジエチレントリアミン等が例示できる。

【0024】本発明により得られた水分散体には、添加剤としてシランカップリング剤を添加して他の基材との接着性を改善することは可能である。また、他に保存安定性を付与するために種々の添加剤を加えることも自由であり、保護コロイド剤、抗菌剤・防かび剤等が挙げられる。

【0025】〔フィルム〕本発明の接着剤を用いて接着可能なフィルムの例としては、アルミニウム фоль、錫 фоль等の金属 фоль、ポリエチレン、ポリプロピレン等のポリオレフィン樹脂のフィルム、ポリエチレンテレフタレート等のポリエステル樹脂のフィルム、ナイロン-6、6、ナイロン-6等のポリアミド樹脂のフィルム、ポリアラミド樹脂のフィルム、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン等の塩素化ポリオレフィン樹脂のフィルム、ポリフッ化ビニリデン、ETFE等のフッ素系樹脂のフィルム、等の樹脂フィルムが挙げられ、これらの樹脂フィルムは、必要に応じてコロナ放電処理、プライマー処理等の表面処理を行って濡れ性、接着性を改善して使用することが好適である。

〔塗布の方法〕接着剤の塗布にはロールコーター、リバースロールコーター、コンマコーター、ドクターブレード等が用いられ、公知一般の方法を限定なく使用することができる。

〔添加物〕本発明の接着剤を用いる場合には、種々の添加物を添加しておくことで、個々の接着形態に適した性状のものを得ることができ、好適に使用できる。これら添加物としては、チクソトロピー剤等の粘度調整剤、濡れ性改良剤、耐候剤等、水溶性もしくは水分散性の架橋剤、例えばイソシアネート化合物、エポキシ化合物等が使用できる。

〔接着方法〕ラミネートフィルムを得る際の接着剤の塗布方法は、従来のフィルムラミネートに用いられる方法は限定なく使用可能である。例えばフィルムの一面に本発明の接着剤を塗布し、乾燥後他のフィルムを圧着してラミネートフィルムとする方法等が例示される。

【0026】

【実施例】以下、本発明の実施例を説明する。

〔実施例1〕攪拌装置、温度計、窒素導入管、及び還流冷却器を備えたガラス製4つ口フラスコに、イソフォロンジイソシアネート100g、ジエチレングリコールアジペート (日本ポリウレタン社製：N-150：分子量1000) 200g、及びジメチロールプロピオン酸18gを加え、窒素雰囲気下80℃で3時間反応させた。その後、N-メチルジエタノールアミン5.4g及び酢

酸エチル150gを添加し、さらに80℃で2時間反応させ、イソシアネート基の残存したポリウレタンプレポリマーの溶液を得た。このイソシアネート基の残存したプレポリマーを、トリエチルアミン9gを加え均一に攪拌した後、水400g中に25%アンモニア水3gおよび、ジエタノールアミン4.7gを溶かした水溶液を高速攪拌下で加えて乳化を確認した。さらに、水150gにピペラジン6水和物を4.4gを溶かした水溶液を加え、30℃で3時間攪拌することにより、鎖長延長反応を行った。次いで、得られた液体を減圧下40℃にて、酢酸エチルを分離回収することで、半透明なポリウレタン樹脂の水分散液を得た。

【0027】〔実施例2〕攪拌装置、温度計、窒素導入管、及び還流冷却器を備えたガラス製4つ口フラスコに、イソフォロンジイソシアネート100g、ジエチレングリコールアジペート (日本ポリウレタン社製：N-150：分子量1000) 200g、及びN-メチルジエタノールアミン5.4gを加え、窒素雰囲気下80℃で3時間反応させた。その後、ジメチロールプロピオン酸18g並びに酢酸エチル150gを追加して添加し、さらに80℃で2時間反応させ、イソシアネート基の残存したポリウレタンプレポリマーの溶液を得た。このイソシアネート基の残存したプレポリマーを、トリエチルアミン9gを加え均一に攪拌した後、水400g中に25%アンモニア水を3gおよび、ジエタノールアミン4.7gを溶かした水溶液を高速攪拌下で加えて乳化を確認した。さらに、水150gにピペラジン6水和物を4.4gを溶かした水溶液を加え、30℃で3時間攪拌することにより、鎖長延長反応を行った。次いで、得られた液体を減圧下40℃にて、酢酸エチルを分離回収することで、半透明なポリウレタン樹脂の水分散液を得た。

【0028】〔比較例1〕N-メチルジエタノールアミンを反応させない以外は、実施例と同様の方法により樹脂分散液を作成した。

【0029】〔接着試験〕アルミニウムフィルムとポリプロピレンフィルムとを、下記の条件にて前記ポリウレタン樹脂水分散液を用いて接着した。

【0030】塗工方法：#6バーコーターにてアルミフィルム上に塗工

プレ乾燥：70℃、20秒間

ラミネート加工条件：ロールプレスにて接着

養生条件：50℃、24時間

【0031】下記の測定条件で接着力を調べたところ、表1のようになり、実施例1のものは、比較例1のものに比べて高い接着力を有することが分かり、好適に用いられることが分かった。

【0032】測定方法：T型剥離試験

クロスヘッドスピード：300mm/min

測定温度：20℃、100℃、ボイル直後

(ボイル直後とは、100℃沸騰水中に30分間浸漬し、取出してすぐに20℃下で接着力を測定したものである)
*

*【0033】
【表1】

	20℃	100℃	ボイル直後
実施例1	700	400	450
実施例2	690	400	440
比較例1	500	200	200

(単位：g／15mm)

【0034】その結果、本発明のフィルム用接着剤は、アニオン性ポリウレタン樹脂水分散液を用いた接着剤に

比べ、高い接着力を発揮することがわかった。